WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5:

A61L 27/00

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 91/03266

A1

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

21. März 1991 (21.03.91)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP90/01424

(22) Internationales Anmeldedatum: 25. August 1990 (25.08.90)

(30) Prioritätsdaten:

P 39 28 845.5

31. August 1989 (31.08.89) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BÖH-LER AG [DE/DE]; Hansaallee 321, D-4000 Düsseldorf 11 (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PAULS, Jochen [DE/DE]; Frankenweg 1, D-4005 Meerbusch 1 (DE).

(74) Anwälte: OSTERTAG, Ulrich usw.; Eibenweg 10, D-7000 Stuttgart 70 (DE).

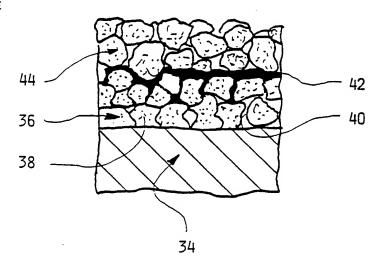
(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), BR, CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europ Patent), SE (europäisches Patent), ÚS.

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: PROSTHESIS

(54) Bezeichnung: PROTHESE



(57) Abstract

Disclosed ia a prosthesis implantable without the need for adhesive cement and which has a main body (34) cast from Co-Cr-Mo alloy and, applied to this, a thin protective metal-oxide film (36) produced by plasma spraying and subsequently made non-porous by hot isostatic pressing or mineral sealing (42). Applied to this protective film (36) by plasma spraying is a hydroxyapatite adhesive film (44).

(57) Zusammenfassung

Eine zementfrei implantierbare Prothese hat einen aus Co-Cr-Mo-Legierung gegossenen Grundkörper (34) und eine auf diesen aufgebrachte dünne Metalloxid-Schutzschicht (36), die durch Plasmaspritzen hergestellt und anschließendes heißisostatisches Pressen oder mineralische Versiegelung (42) porenfrei gemacht ist. Auf diese Schutzschicht (36) ist eine Hydroxylapatit-Haftschicht (44) durch Plasmaspritzen aufgebracht.

BENENNUNGEN VON "DE"

Bis auf weiteres hat jede Benennung von "DE" in einer internationalen Anmeldung, deren internationaler Anmeldetag vor dem 3. Oktober 1990 liegt, Wirkung im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland mit Ausnahme des Gebietes der früheren DDR.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	MG	Madagaskar
	Australien	FI	Finnland	ML	Mali
AU BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Fasso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BJ	Benin	HU	Ungarn	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CM		LK	Sri Lanka	TD	Tschad
DE	Deutschland	LU	Luxemburg	TG	Togo
DK	Dänemark	MC	Monac	oUS	Vereinigte Staaten von Amerika

- 1 -

Prothese

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Prothese gemäß dem Oberbegriff 05 des Anspruches 1 sowie ein Verfahren zur Herstellung einer solchen.

Bei Prothesen, z.B. Hüftgelenksprothesen, unterscheidet man grob zwischen unter Verwendung von Knochenzement zu implantierenden Prothesen und zementfrei implantierbaren Prothesen. Die erste Prothesenart hat einen glatten Befestigungsschaft, der unter Verwendung von Knochenzement auf PMMA-Basis formschlüssig mit der harten Außenschicht des Knochens (Compacta) verklebt wird. Die zementfrei implantierbaren Prothesen haben dagegen eine Oberflächenstruktur, an welcher sich neu bildendes Spongiosamaterial verhaken und verankern kann.

Um das Haften des Spongiosamateriales an einem metallischen 20 Prothesen-Grundkörper zu verbessern, ist es auch bekannt, dessen Oberfläche mit einer mineralischen Beschichtung zu versehen, z.B. mit einer Hydroxyalpatit-Schicht.

Zementfrei implantierbare Prothesen zeichnen sich durch 25 gute Verträglichkeit und gute Belastbarkeit aus.

Da zementfrei implantierte Prothesen mit lebendem Gewebe in Kontakt stehen, kommen sie auch in Berührung mit Körperflüssigkeiten. Diese könnten über sehr lange Zeiträume hinweg, wie sie an sich bei zementfrei implantierten Prothesen erzielbar sind, da das sie umgebende Gewebe durch die mechanischen Wechselbelastungen zur dauernden Neubildung angeregt wird, das Metall des Grundkörpers chemisch angreifen.

Durch die vorliegende Erfindung soll daher eine Prothese gemäß dem Oberbegriff des Anspruches 1 so weitergebildet werden, daß ihr metallischer Grundkörper auch in sehr langen Zeiträumen nicht chemisch angegriffen wird.

05

Diese Aufgabe ist erfindungsgemäß gelöst durch eine Prothese gemäß Anspruch 1.

Die erfindungsgemäße Prothese hat eine flüssigkeitsundurch-

10 lässige dünne Metalloxidschicht, welche den metallischen Grundkörper zuverlässig gegen elektrolytische Körperflüssigkeiten schützt. Da die Schicht dünn ist, kann sie auch scharfen Richtungsänderungen der Oberfläche des Grundkörpers folgen, so daß man weiterhin die gewünschten mechanischen 15 Verankerungsflächen für gegen die Prothese wachsendes Spongiosamaterial hat. Da die thermisch aufgespritzte Metalloxidschicht zur Bildung einer Flüssigkeitssperre mineralisch versiegelt ist und/oder durch isostatisches Heißpressen porenfrei kompaktiert ist, kann man auch schlecht zugängliche Bereiche von Prothesen mit komplizierter Ober-20 flächenstruktur, wie sie z.B. in der DE-OS 36 16 665 beschrieben ist, mit dieser flüssigkeitsdichten Beschichtung versehen. Das Erzeugen einer gleichförmigen und dichten derartigen Schutzschicht ist auf die im Anspruch 1 angegebene 25 Weise auch unter vertretbaren Kosten durchzuführen. Die

30

Spongiosamaterial.

Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind in Unteransprüchen angegeben.

Schutzschichten zeichnen sich durch gute Haftung auf der metallischen Unterlage und gute Elastizität und Schlagfestigkeit aus. Sie verwachsen auch schnell und dauerhaft mit

Die Weiterbildungen der Erfindung gemäß den Ansprüchen 7 35 und 8 sind im Hinblick auf eine besonders kostengünstige

30

Herstellung der Prothese von Vorteil. Mineralische Versiegelungen lassen sich ausgehend von einer wässrigen Lösung
eines Gels oder durch Aufschmelzen eines bei niederen Temperaturen schmelzenden Glases oder dergleichen sehr einfach
herstellen, auch auf komplizierte Oberflächengeometrie aufweisenden Prothesen. Die Imprägnierung wird - ggf. unter
Zugabe eines Trägermediums oder flüchtigen Bindemittels einfach durch Tauchen oder Aufspritzen mit einer Spritzpistole auf die poröse Metalloxidschicht aufgebracht. Eine
Versiegelung gemäß Anspruch 7 oder 8 eignet sich auch gut
bei solchen Metalloxidschichten, die eine große Porosität
(größer als 5 %) aufweisen.

Die Weiterbildung der Erfindung gemäß Anspruch 9 erleichtert das Eindringen der Schmelzimprägnierung auch in feinporige Metalloxidschichten.

Wählt man gemäß Anspruch 11 bei der Herstellung der Prothese die Temperatur, bei welcher das heißisostatische

Pressen erfolgt, bei etwa 1400°C und den Druck für das Pressen bei etwa 2000 Bar, so werden die einzelnen Partikel, die die thermisch gespritzte Metalloxidschicht bilden, ausreichend an der Oberfläche angeschmolzen, um eine Verschiebbarkeit dieser Partikel in der Schicht zur Bildung einer durchgehenden porenfreien Schicht zu gewährleisten, andererseits wird aber der metallische Grundkörper noch nicht in seiner Festigkeit ernsthaft beeinträchtigt und behält seine eine Vielzahl von kleinen Verankerungsflächn vorgebende Oberflächengeometrie.

Nachstehend wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispieles unter Bezugnahme auf die Zeichnung näher erläutert. In dieser zeigen:

35 Figur 1: eine seitliche Ansicht des oberen Endes eines

Oberschenkelknochens mit einer zementfrei implantierten Prothese, wobei ein Teil der Compacta und der Spongiosa weggebrochen ist, um die Verankerungsstruktur der Prothese zeigen zu können;

05

- Figur 2: eine stark vergrößerte Ansicht eines Abschnittes eines Verankerungspfeilers der in Figur 1 gezeigten Prothese; und
- 10 Figur 3: einen nochmals stark vergrößerten Schnitt durch die Randschichtstruktur eines in spezieller Weise oberflächenbehandelten Verankerungspfeilers.
- Figur 1 zeigt den oberen Endabschnitt eines Oberschenkel15 knochens 10. Die feste Außenschicht des Oberschenkelknochens
 10 ist so weggebrochen, daß man ein ähnliches Fenster 12
 erhält, wie es zum Einsetzen der Prothese vom Operateur
 ausgesägt wird.
- 20 Unter der Compacta liegt durch eine Pünktelung angedeutetes Spongiosamaterial 14, welches in Wirklichkeit eine fasrige Struktur mit den Kraftübertragungslinien folgenden Trabekeln 16 hat, die in einer obersten nicht weggebrochenen Teilschicht des Spongiosamateriales gezeigt sind.

25

In das obere Knochenende ist eine insgesamt mit 18 bezeichnete Prothese eingesetzt. Zu dieser gehört eine Tragwand 20, welche im wesentlichen die Form eines doppelt abgewinkelten Teiles hat, mit einem Wandabschnitt 22, der zum Trochanter minor verläuft, und mit einem zweiten Wandabschnitt 24, der einen bündigen Anschluß zum Adamschen Bogen herstellt. Die Tragwand 20 stellt somit eine Kappe dar, welche beim oberen Knochenende die Compacta ersetzt und das Spongiosamaterial 14 umgibt.

05

An die Oberseite der Tragwand 20 ist ein Zapfen 26 angeformt, an welchem eine aus Keramik gefertigte, außen polierte Gelenkkugel 28 befestigt ist. Diese arbeitet mit einer am Becken zu implantierenden Gelenkpfanne zusammen, die in der Zeichnung nicht wiedergegeben ist.

Von der Unterseite der Tragwand 20 verläuft eine Vielzahl angeformter Verankerungspfeiler 30 nach innen in das Spongiosamaterial 14 hinein. Die Grunderstreckungsrichtung der Verankerungspfeiler 30 ist im wesentlichen parallel zur Achse des Zapfens 26 und liegt somit in der Hauptbelastungsrichtung. Entsprechend dem Verlauf der trabekulären Trajektorien sind die einzelnen Verankerungspfeiler 30 etwas gekrümmt. Die freien Enden der Verankerungspfeiler 30 enden unter Abstand vor der Compacta.

Die Verankerungspfeiler 30 weisen jeweils eine Vielzahl axial aufeinander folgender Verankerungsbunde 2 auf. Diese sind im wesentlichen unter gleichem Abstand im Spongiosa20 material 14 verteilt, welches nach dem Implantieren der Prothese 18 zwischen die Verankerungspfeiler 30 gewachsen ist und somit gestreckte säulenförmige Räume erfüllt.

Die ringförmigen Stirnflächen der Verankerungsbunde 32,
ihr axialer Abstand, die Dicke ihres Kernabschnittes und
die Länge, die Anzahl und der Abstand der Verankerungspfeiler 30 sind insgesamt so bemessen, daß die lokalen Belastungen in der Spongiosa nach dem Einheilen der Prothese nicht
so groß sind, daß eine bleibende Schädigung der Spongiosa
eintritt, andererseits aber auch nicht so klein sind, daß
die für die ständige Erneuerung der Spongiosa erwünschten mechanischen Reize ausbleiben.

Das Prothesenteil 18 wird so hergestellt, daß man zunächst 35 einen Rohling aus Co-Cr-Mo-Biolegierung gießt und diesen

PCT/EP90/01424

nach Entfernen der Gießform auf herkömmliche Weise zunächst so reinigt, daß die Oberflächen metallisch rein, insbesondere fettfrei sind.

- 05 Diese Reinigung erfolgt z.B. dadurch, daß man den Rohling in einem Luftumwälzofen ca. eine Stunde auf 420° C erhitzt. Hierdurch werden Verunreinigungen an der Oberfläche aufoxidiert und mechanisch gelockert.
- 10 Anschließend wird der Grundkörper mechanisch gestrahlt unter Verwendung scharfkantigen Al₂O₃-Strahlgutes mit einer Partikelgröße von etwa 0,1 mm. Das Strahlgut wird mit 3 bar aus einer 8 mm-Strahldüse mit einem Kegelöffnungswinkel von 35° aus 30 cm Abstand gegen das Gußteil gerichtet.

15 Auf die so präparierte Oberfläche des Gußstückes wird durch Plasmaspritzen in einer Hochgeschwindigkeits-Plasma-Spritzanlage eine etwa 50µ bis etwa 350µ starke Keramik-Mischschicht aus 60 Gew.% ${\rm Al}_2{\rm O}_3$ und 40 Gew.% ${\rm TiO}_2$ aufgespritzt.

- 20 Das gespritzte Pulver ist agglomeriert und hat eine Körnung von etwa 45 μ bei einem Durchmesser der einzelnen Partikel von 5,6 μ.
- Das Plasmaspritzen erfolgt unter Verwendung eines Argon/ 25 Wasserstoffgemisches. Die Porosität der aufgespritzten Schicht beträgt 2 Vol.%, ihre Dichte 3,6 g/cmn.

Das Aufbringen der Keramikschicht kann statt durch Plasmaspritzen auch durch Flammschockspritzen erfolgen.

Von dem mit der Keramikschicht versehenen Grundkörper werden lose Partikel anschließend entfernt, z.B. durch Ultraschallreinigung oder nochmaliges Strahlen mit feinen Al₂O₃-Partikeln.

30

Wie aus Figur 3 ersichtlich, hat die Keramikschicht 36 einzelne zusammengesinterte Körner 38 und zwischen diesen verbliebene Poren 40. Letztere sind in Figur 3 übertrieben
groß dargestellt, nehmen in der Praxis erheblich weniger
Raum ein, z.B. die oben angesprochenen 2 Vol.%.

Eine poröse Keramikschicht saugt sich nach dem Implantieren der Prothese aufgrund des Kapillareffektes mit Körperflüssigkeit voll, welche somit bis an die zuvor extrem gereinigte Oberfläche des metallischen Grundkörpers 34 gelangen kann. Dieser kann dann langfristig elektrolytisch angegriffen werden, was einerseits im Hinblick auf die Rückwanderung von Metallionen ins körpereigene Gewebe, andererseits im Hinblick auf Fraßunterwanderung der Keramikschicht von Nachteil ist. Um dem zu begegnen, werden die zwischen den Körnern 38 verbleibenden Poren 40 durch eine Sperrschicht 42 verschlossen. Diese Sperrschicht kann durch eine Verkieselungs-Imprägnierung, eine Schmelz-Imprägnierung oder durch Kompaktieren der äußersten Körnerlagen durch heißisostati-20 sches Pressen gebildet sein, wie nachstehend nun genauer beschrieben wird.

Zur Verkieselungs-Imprägnierung wird der die Keramikschicht 36 tragende Grundkörper 34 in eine wässrige Silikatlösung (z.B. Wasserglaslösung) getaucht. Diese kann zusätzlich ein physiologisches Netzmittel wie Porin enthalten. Beim Eintauchen dringt die Silikatlösung aufgrund des Kapillareffektes in die Poren 40 ein. Der Grundkörper 34 mit der nun mit Silikatlösung vollgesaugten Keramikschicht 36 wird anschließend etwa 5 Minuten bei 100°C in Naßdampf behandelt. Hierbei härten die Silikate durch Verkieselung aus. Anschließend wird die Sperrschicht 42 auf Lochfreiheit untersucht, z.B. dadurch, daß man die Prothese in einen Elektrolyten eintaucht und den Strom zwischen dem metallischen Grundkörper 34 und einer ebenfalls in den Elektrolyten eintauchenden

Gegenelektrode mißt. Ist die Sperrschicht 42 nicht fehlerfrei, kann der Schritt der Sperrschichtbildung einfach nochmals wiederholt werden.

05 Es versteht sich, daß man die Silikatlösung statt durch Tauchen auch durch Aufspritzen mit einer Spritzpistole auf die Keramikschicht 36 bringen kann.

Bei der Schmelz-Imprägnierung wird ein bei niederen Tempe-10 raturen härtbares mineralisches Sperrmittel fein verteilt in ein Trägermaterial eingebracht. Beispiele hierfür sind: eine niederschmelzende Glassorte wie Lötglas in Form einer feinen Fritte suspendiert in Wasser; Trockengele von Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Spinell, Zirkonoxid oder Titan-15 oxid suspendiert in Wasser; feingemahlene Fritten der vorgenannten Oxide oder Glasfritten suspendiert in einem Gasstrom. Diese Sperrmittel, denen noch Netzmittel und/oder Flußmittel (feinstgemahlen) zugeset: t sein können, werden wieder durch Tauchen oder Spritzen bzw. Pulverbeschichtungs-20 verfahren auf die Keramikschicht 36 aufgebracht. Bei einer Temperatur, die zum Abspalten des Restwassers des Trockengels bzw. zum Schmelzen des mineralischen Sperrmittels ausreicht, wird der die imprägnierte Keramikschicht 36 tragende Grundkörper etwa 30 Minuten lang behandelt. Typische Behandlungs-25 temperaturen für Fritten aus feingemahlenem Glas liegen bei etwa 300 bis 320° C, typische Temperaturen für das Aushärten von Metalloxid-Trockengelen bei etwa 220 bis 230° C. Auch bei der Schmelzimprägnierung dringt das Sperrmittel durch Kapillareffekt in die Poren 40 ein und verschließt die an 30 der Oberfläche liegenden Poren. Ob die Sperrschicht 42 lochfrei ist, wird wieder wie oben geschildert geprüft. Enthält die Sperrschicht 42 Fehler, kann der Schritt der Sperrschichtbildung einfach wiederholt werden.

35 Beim heißisostatischen Pressen wird die Sperrschicht 42

WO 91/03266 PCT/EP90/01424

- 9 -

durch Kompaktieren der Keramikschicht 36 selbst hergestellt, was den Vorteil hat, daß man keine zusätzliche Materialkomponente einführt. In einem ersten bei verhältnismäßig niederer Temperatur erfolgenden Arbeitsschritt wird die Ober-05 fläche der Keramikschicht 36 "provisorisch" geschlossen, z. B. durch die oben näher geschilderte Verkieselungsimprägnierung. Die so erhaltene Schichtstruktur wird durch heißisostatisches Pressen bei 1400° C und 200 bar in einem Autoklaven kompaktiert, wobei ein Edelgas wie Argon oder 10 Helium als Schutzgas verwendet werden. Druck und Temperatur werden im Autoklaven über eine Zeit von etwa 60 Minuten aufrecht erhalten, und man erhält nach langsamer Abkühlung und Entnahme der Prothese aus dem Autoklaven auf dem in Figur 2 mit 34 bezeichneten Guß-Grundkörper aus der Co-Cr-15 Mo-Legierung eine kompaktierte Keramikschicht 36, die frei von Poren ist und eine Dichte von 99,7 % der durch vollständiges Verdichten erhaltbaren theoretischen Dichte aufweist. Nach dem heißisostatischen Pressen wird die durch Tauchimprägnierung hergestellte "provisorische" Arbeitsversie-20 gelung wieder entfernt, z.B. durch Strahlen mit feinen scharfkantigen Aluminiumoxidpartikeln.

Gleich nach welcher der drei oben geschilderten Versiegelungsmethoden man vorgeht, durch die Keramikschicht 36 ist 25 die Oberfläche des Grundkörpers 34 dauerhaft elektrisch und chemisch isoliert.

Auf die Keramikschicht 36 wird anschließend durch Plasmaspritzen eine hoch poröse Haftschicht 44 aus Hydroxylapatit 30 aufgespritzt. Diese begünstigt mit ihrer großen Oberfläche das Anwachsen von Spongiosa.

Die Dicke der Hydroxylapatitschicht beträgt 5 bis 150μ , vorzugsweise 30 bis 50μ .

Die so erhaltene beschichtete Prothese wird in Heißdampf sterilisiert und dann sterilisiert verpackt.

Da die Kermikschicht 36 aufgrund ihrer Dicke und der spe-205 ziellen Materialwahl schlagfest ist, bleibt die durch 36 sie gebildete Flüssigkeitssperre auch dann erhalten, wenn 37 die Prothese unsachgemäß gelagert oder transportiert wird 38 oder zu Boden fällt.

30

Patentansprüche

- 1. Prothese mit einem metallischen Grundkörper und mit
 einer auf diesen aufgetragenen mineralischen Beschichtung, dadurch gekennzeichnet, daß die mineralische Beschichtung eine Metalloxid-Schutzschicht (36) mit einer Dicke von etwa 50µ bis etwa 350µ, vorzugsweise 70µ bis 120µ aufweist, die durch thermisches Spritzen, z.B. Plasmaspritzen oder Flammschockspritzen, auf den Grundkörper (34) aufgetragen ist und bei der die Porosität zumindest bei der Oberfläche durch eine mineralische Versiegelung (42) und/oder isostatisches Heißpressen beseitigt ist.
- 15 2. Prothese nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxid-Schutzschicht (36) eine Mischung als Aluminiumoxid und Titandioxid ist.
- 3. Prothese nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß
 die Metalloxidmischung etwa 60 Gew.% Aluminiumoxid und
 40 Gew.% Titandioxid aufweist.
- 4. Prothese nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxid-Schutzschicht (36) eine Mischung aus Zirkondioxid und Cerdioxid ist.
 - 5. Prothese nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung mindestens 85 Gew.%, vorzugsweise mehr als 92 Gew.% Zirkondioxid, Rest Cerdioxid aufweist.
- Prothese nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Dichte der durch Heißpressen
 kompaktierten Metalloxid-Schutzschicht (36) über 99 %,
 vorzugsweise etwa 99,7 % der Dichte des ideal massiven
 Keramikmateriales beträgt.

- 7. Prothese nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die mineralische Versiegelung (42) eine verkieselte Imprägnierung auf Silikatbasis oder Metall-05 oxidbasis aufweist.
- 8. Prothese nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die mineralische Versiegelung (42) eine Schmelzimprägnierung auf Silikatbasis oder Metalloxid-10 basis aufweist.
 - 9. Prothese nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Schmelzimprägnierung ein Flußmittel zugesetzt ist.
- 15 10. Prothese nach einem der Ansprüche 1 bis 9, gekennzeichnet durch eine auf die Metalloxid-Schutzschicht
 (36) durch thermisches Spritzen, vorzugsweise Plasmaspritzen,
 auf etragene poröse Haftschicht (44) aus Hydroxylapatit.
- 20 11. Verfahren zum Herstellen einer Prothese nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, das das heißisostatische Pressen bei etwa 1400° C und etwa 2000 bar erfolgt.
- 25 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das zum thermischen Spritzen verwendete Metalloxidpulver agglomeriert ist und vorzugsweise eine Körnung von etwa 40 bis 50 μ aufweist, wobei der Durchmesser der einzelnen Metalloxidpartikel etwa 5 bis 6 μ, vorzugsweise 30 etwa 5,6 μ beträgt.

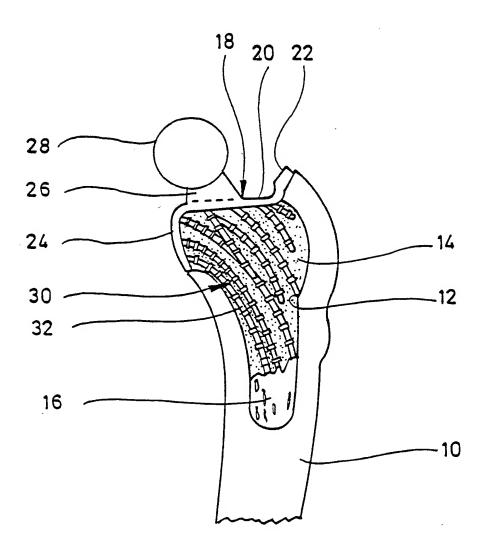


Fig. 1

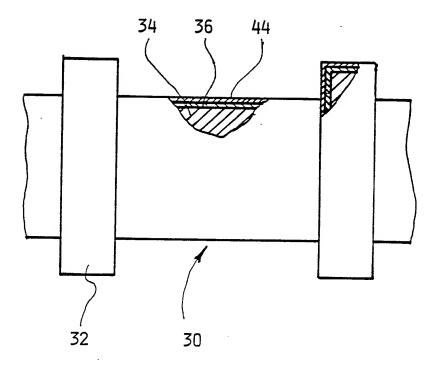


FIG.2

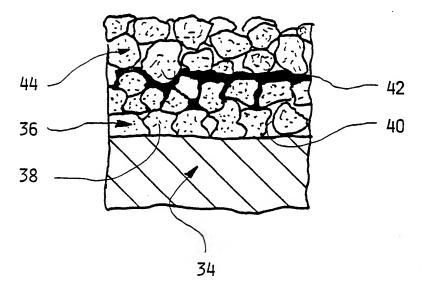


FIG.3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP90/01424

According to International Patent (Insaffication (PC) or to both National Classification and IPC Int.C1 ⁵ : A61L 27/00 II. FIELDS SEARCHED Minimum Documentation Searched 7 Classification Symbols	1.01.00	1516.		International Application No PCT/	EP90/01424
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT* Classification System Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are included in the Fields Searched * Documents are included in the Fields Searched *	According	to Internat	N OF SUBJECT MATTER (if several classification (IRC) and have been been classification (IRC) and have been been been been been been been be	ification symbols apply, indicate all)	
Classification System Classification Symbols Int.Cl A61F; A61L Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are included in the Fields Searched * Documents Considered To BET RELEVANT*		_		ional Classification and IPC	
Classification System Classification Symbols Content to the Extent that such Documents are included in the Fields Searched*					
Classification Symbols Int.Cl	II. FIELDS	SEARCH			
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are included in the Pields Searched*	Classification	on System			
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are included in the Fields Searched* Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are included in the Fields Searched*				Old State of Children	
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT* Citation of Document, "I with indication, where appropriate, of the relevant passages 12 Relevant to Claim No.	Int.	C1 ⁵	A61F; A61L		
Account of Document, "With Indication, where appropriate, of the relevant passages "Relevant to Claim No." X EP, Al, 0371491 (HEINI, THOMAS, DR.) 6 June 1990, 1-12 X WO, Al, 8905161 (PLASMAINVENT AG) 15 June 1989, 1,11-12 Y WO, Al, 8606617 (PLASMAINVENT AG) 15 June 1989, 1,11-12 Y WO, Al, 8603977 (BATTELLE-INSTITUT E.V.) 1-12 Y WO, Al, 8603977 (BATTELLE-INSTITUT E.V.) 1-12 Y EP, A2, 0264353 (PERMELEC ELECTRODE LITD) 1-12 Y EP, A2, 0264353 (PERMELEC ELECTRODE LITD) 20 April 1988, see abstract, claims 1-12 Y EP, A2, 0248117 (AESCULAP-WERKE AG) 9 December 1987, see abstract, claims 1-8 "A" decument defining the general state of the art which is not considered to be of pastiled to the off patients to the another filling date of the seed to state the state of the another considered to be off patients the publication date of another claim or other special reason (as specified) "O" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is created to seed the state of t	······································				
Category* Citation of Document, "I with indication, where appropriate, of the relevant passages " Relevant to Claim No.					
X EP, A1, 0371491 (HEINT, THOMAS, DR.) 6 June 1990, see abstract, claims 1–22 X WO, A1, 8905161 (PLASMAINVENT AG) 15 June 1989, 1,11–12 see abstract, claims 1–16 Y WO, A1, 8606617 (PLASMAINVENT AG) 1–12 Y WO, A1, 8603977 (BATTELLE-INSTITUT E.V.) 1–12 17 July 1986, see abstract, claims 1–8 Y EP, A2, 0264353 (PERMELEC ELECTRODE LTD) 20 April 1988, see abstract, claims 1–12 Y EP, A2, 0248117 (AESCULAP-WERKE AG) 9 December 1987, see abstract, claims 1–8 Y EP, A2, 0248117 (AESCULAP-WERKE AG) 9 December 1987, see abstract, claims 1–8 **Special categories of cited documents: 10 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance (es specified) "C" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance (es specified) "C" document to the publication date of another of which is cited to destablish the publication of account of the considered novel or consid					I not on the first state of
See abstract, claims 1–16 Y WO, A1, 8606617 (PLASMAINVENT AG) 20 November 1986, see abstract, claims 1–13 Y WO, A1, 8603977 (BATTELLE-INSTITUT E.V.) 17 July 1986, see abstract, claims 1–8 Y EP, A2, 0264353 (PERMELEC ELECTRODE LITD) 20 April 1988, see abstract, claims 1–12 Y EP, A2, 0248117 (AESCULAP-WERKE AG) 9 December 1987, see abstract, claims 1–8 *T" later document published after the international filing date 9 December 1987, see abstract, claims 1–8 *T" later document published after the international filing date of priority date and not in conflict with the application crited to understand the principle or theory underlying invention or other special reason (as specified) "X" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance: "E earlier document but published on or after the international filing date inventive state of the art which is cited to establish the publication date of another which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed inventive step when community and the principle or more of the such domestic such combination being obvious to a person skill in the art. "A" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed inventive step when community and the principle or theory underlying inventive step when community and the principle or theory underlying inventive step when community and the principle or theory underlying inventive step when community and the principle or theory underlying inventive step when inventive step when community and priority date and not in conflict with the application of the document published prior or anothe considered in proving a priority date and not in conflict with the application of priority date and not in conflict with the			Al, 0371491 (HEINI, THOM	MAS, DR.) 6 June 1990,	i
Y WO, Al, 8603977 (BATTELLE—INSTITUT E.V.) 17 July 1986, see abstract, claims 1–8 Y EP, A2, 0264353 (PERMELEC ELECTRODE LTD) 20 April 1988, see abstract, claims 1–12 Y EP, A2, 0248117 (AESCULAP—WERKE AG) 9 December 1987, see abstract, claims 1–8 """ document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other special reason (as specified) """ document the priority date claimed inventication or other special reason (as specified) """ document of particular relevance; the claimed inventication or other special reason (as specified) """ document of particular relevance; the claimed inventication or other special reason (as specified) """ document of particular relevance; the claimed inventication or other special reason (as specified) """ document of particular relevance; the claimed inventication or other special reason (as specified) """ document of particular relevance; the claimed inventication or other special reason (as specified) """ document of particular relevance; the claimed inventication or other special reason (as specified) """ document of particular relevance; the claimed inventication or other special reason (as specified) """ document of particular relevance; the claimed inventication or other special reason (as specified) """ document of particular relevance; the claimed inventication or other special reason (as specified) """ document of particular relevance; the claimed inventication or other special reason (as specified) """ document of particular relevance; the claimed inventication or other special reason (as specified) """ document of particular relevance; the claimed inventication or other special reason (as specified) """ document of particular relevance; the claimed inventication or o	х	WO,		,	1,11-12
Y EP, A2, 0264353 (PERMELEC ELECTRODE LTD) 20 April 1988, see abstract, claims 1–12 Y EP, A2, 0248117 (AESCULAP—WERKE AG) 9 December 1987, see abstract, claims 1–8 """ later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) """ document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed IN. CERTIFICATION Date of the Actual Completion of the International Search 30 November 1990 (30.11.90) Date of Mailing of this International Search Page (13.12.90) Signature of Authorized Officer	Y	WO,		1-12	
20 April 1988, see abstract, claims 1–12 FP, A2, 0248117 (AESCULAP-WERKE AG) 9 December 1987, see abstract, claims 1–8 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance; "E" earlier document but published on or after the international filling date of the stablish the publication adae of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed "V" CERTIFICATION Date of the Actual Completion of the International Search 30 November 1990 (30.11.90) International Searching Authority TI later document published after the international filling or priority date and not in conflict with the application or cited to understand the principle or theory underlying invention "X" document of particular relevance; the claimed invent cannot be considered novel or cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when document is combined with one or more other such do ments, such combination being obvious to a person skill in the art. "A" document of particular relevance; the claimed invent cannot be considered novel or cannot be considered novel	Y	WO,		1-12	
* Special categories of cited documents: 10 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filling date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "CERTIFICATION Date of the Actual Completion of the International Search 30 November 1990 (30.11.90) International Searching Authority "T" later document published after the international filing or or priority date and not in conflict with the application cited to understand the principle or theory underlying invention "X" document of particular relevance; the claimed invent cannot be considered novel or cannot be considered invent cannot be considered to involve an inventive step when the considered to involve an inventive step when the cannot be considered to involve an inventive step when the considered to involve an	Y	EP,			1-12
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed IV. CERTIFICATION Date of the Actual Completion of the International Search 30 November 1990 (30.11.90) International Searching Authority or priority date and not in conflict with the application cited to understand the principle or theory underlying invention cited to understand the principle or theory underlying invention "X" document of particular relevance; the claimed inventor cannot be considered novel or cannot be considered novel or cannot be considered involve an inventive step when document is combined with one or more other such document is combined with one or more other such document is combined with one or more other such document is combined with one or more other such document is combined with one or more other such document is combined with one or more other such document. "&" document member of the same patent family IV. CERTIFICATION Date of Mailing of this International Search Report 13 December 1990 (13.12.90) Signature of Authorized Officer	Y	EP,			1-12
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed IV. CERTIFICATION Date of the Actual Completion of the International Search 30 November 1990 (30.11.90) International Searching Authority or priority date and not in conflict with the application cited to understand the principle or theory underlying invention cited to understand the principle or theory underlying invention "X" document of particular relevance; the claimed inventor cannot be considered novel or cannot be considered novel or cannot be considered involve an inventive step when document is combined with one or more other such document is combined with one or more other such document is combined with one or more other such document is combined with one or more other such document is combined with one or more other such document is combined with one or more other such document. "&" document member of the same patent family IV. CERTIFICATION Date of Mailing of this International Search Report 13 December 1990 (13.12.90) Signature of Authorized Officer					
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed IV. CERTIFICATION Date of the Actual Completion of the International Search 30 November 1990 (30.11.90) International Searching Authority or priority date and not in conflict with the application cited to understand the principle or theory underlying invention cited to understand the principle or theory underlying invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered novel or cannot be considered invention inventive step when document is combined with one or more other such document is combined with one or more other such document is combined with one or more other such document, such combination being obvious to a person skill in the art. "A" document of particular relevance; the claimed invention and inventive step when document is combined with one or more other such document, such combination being obvious to a person skill in the art. "A" document member of the same patent family IV. CERTIFICATION Date of Mailing of this International Search Report 13 December 1990 (13.12.90)					
Date of the Actual Completion of the International Search 30 November 1990 (30.11.90) International Searching Authority Date of Mailing of this International Search Report 13 December 1990 (13.12.90) Signature of Authorized Officer	"A" docu cons "E" earlii filing "L" docu whic citati "O" docu othe: "P" docu later	ument definition of the control of t	ing the general state of the art which is not e of particular relevance it but published on or after the international may throw doubts on priority claim(s) or e establish the publication date of another special reason (as specified) ing to an oral disclosure, use, exhibition or shed prior to the international filing date but circity date claimed	or priority date and not in conflicted to understand the principle invention "X" document of particular relevant cannot be considered novel or involve an inventive step "Y" document of particular relevant cannot be considered to involve document is combined with one ments, such combination being on the art.	ct with the application but or theory underlying the ce; the claimed invention cannot be considered to ce; the claimed invention an inventive step when the common of their such documents of the country of the control
30 November 1990 (30.11.90) 13 December 1990 (13.12.90) International Searching Authority Signature of Authorized Officer				Date of Mailing of this International Co	arch Penort
				•	
European Patent Office	Internationa	al Searching	Authority	Signature of Authorized Officer	
	Europ	ean Pa	tent Office		

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.PCT/EP 90/01424

SA

39809

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 01/11/90 The European Patent office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date	
EP-A1- 0371491	06/06/90	NONE			
WO-A1- 8905161	15/06/89	EP-A-	0348389	03/01/90	
WO-A1- 8606617	20/11/86	DE-A- EP-A-B- JP-T-	3516411 0222853 62503011	13/11/86 27/05/87 03/12/87	
WO-A1- 8603977	17/07/86	DE-A-C- EP-A-B- JP-T- US-A-	3447583 0207088 62501332 4702930	10/07/86 07/01/87 04/06/87 27/10/87	
EP-A2- 0264353	20/04/88	JP-A- US-A-	63099867 4847163	02/05/88 11/07/89	
	09/12/87	DE-A-	3618665	10/12/87	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 90/01424

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶					
			en) ⁶		
Nach de	er Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach de A 61 L 27/00	er nationalen Klasssifikation und der IPC			
II. REC	HERCHIERTE SACHGEBIETE				
	Recherchierter M	lindestprüfstoff ⁷			
Klassifika	ationssystem	Klassifikationssymbole			
Int.CI.5					
	A 61 F; A 61 L				
	Recherchierte nicht zu	um Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, s unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸	oweit diese		
III. EINS	CHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹				
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ ,soweit erforderli	ch unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³		
x	EP, A1, 0371491 (HEINI, THOMAS 6 Juni 1990, siehe Zusammen Ansprüche 1-22	1-12			
x	WO, A1, 8905161 (PLASMAINVENT A 15 Juni 1989, siehe Zusamme		1,11-		
Υ	Ansprüche 1-16 WO, A1, 8606617 (PLASMAINVENT A 20 November 1986, siehe Zu: Ansprüche 1-13	AG) sammenfassung,	1-12		
"A" Veri defi "E" älte tion	ndere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰ öffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik iniert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen is eres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem interr nalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem int meldedatum oder dem Prioritätsdatum veri ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, Verständnis des der Erfindung zugrundelie oder der ihr zugrundeliegenden Theorie an	iffentlicht worden , sondern nur zum genden Prinzips		
zwe feni nan	Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruch-				
eine bez	Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht te Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für				
tum lich	öffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeda- 1, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffer 1t worden ist	einen Fachmann naheliegend ist nt- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Pa	atentfamilie ist		
	CHEINIGUNG				
	es Abschlusses der internationalen Recherche ovember 1990	Absendedatum des internationalen Recherchenbe	richts		
Internatio	onale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	.,~		
	Europäisches Patentamt	Mme N. KUIPER			

.

	HLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)	Betr. Anspruch Nr.
_	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	
	WO, A1, 8603977 (BATTELLE-INSTITUT E.V.)	1-12
	17 Juli 1986, siehe Zusammenfassung,	
1	Ansprüche 1-8	
	·	
	EP, A2, 0264353 (PERMELEC ELECTRODE LTD)	1-12
	20 April 1988, siehe Zusammenfassung,	
l	Ansprüche 1-12	
ĺ	Allopi delle 1 11	
- 1		-
i		
Ì	EP, A2, 0248117 (AESCULAP-WERKE AG)	1-12
Ì	9 Dezember 1987, siehe Zusammenfassung,	
l	Ansprüche 1-8	
1	Vitabli delle T. o	
	·	
	*	
	4	
		•
	•	
		*
		9
	*	
	*	

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.PCT/EP 90/01424

SA 39809

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 01/11/90 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
EP-A1- 0371491	06/06/90	KEINE		
WO-A1- 8905161	15/06/89	EP-A- 0348389	03/01/90	
WO-A1- 8606617	20/11/86	DE-A- 3516411 EP-A-B- 0222853 JP-T- 62503011	13/11/86 27/05/87 03/12/87	
WO-A1- 8603977	17/07/86	DE-A-C- 3447583 EP-A-B- 0207088 JP-T- 62501332 US-A- 4702930	10/07/86 07/01/87 04/06/87 27/10/87	
EP-A2- 0264353	20/04/88	JP-A- 63099867 US-A- 4847163	02/05/88 11/07/89	
EP-A2- 0248117	09/12/87	DE-A- 3618665	10/12/87	